

С.Г. ПОЛОЖАЙ, канд. техн. наук, **Т.Ю. ШМАТЬКО**,
В.В. КОЛЕДА, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ», г. Днепропетровск

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ И КАЧЕСТВЕННОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

В статті пропонуються методи розробки математичної та якісної комп'ютерної моделей процесу формування структури карбідкремнієвої склокераміки, оснований на міжфазній взаємодії компонентів, що відбуваються під час спікання. За допомогою розрахунків отримані оптимальні співвідношення склов'язки та інертного наповнювача в дослідних композиціях.

In article methods of working out of mathematical and computer models of process of formation of structure silicon carbide the glass ceramics, based on interphase interaction of components which occur during sintering are offered. By means of calculations optimum parities of a sheaf and an exicipient in investigated compositions are picked up.

Использование стеклообразующих систем в качестве связок стеклокерамических материалов привлекает исследователей, прежде всего, возможностью варьирования в широких пределах их химическим и фазовым составами и соответственно, оказывать влияние на плотность, пористость, термическое расширение и другие функциональные свойства изделий [1 – 2]. Отмеченное, в свою очередь, дает возможность при проектировании таких композиционных материалов управлять физико-химическими процессами протекающими на межфазной границе раздела, от активного взаимодействия наполнителя до полного его отсутствия.

В работе исследовалась возможность смоделировать межфазовое взаимодействие, происходящее в процессе спекания стеклокерамики на основе карбида кремния. Изучались двухкомпонентные композиции, включающие тонкомолотое натрий-кальций-силикатное стекло и порошки SiC различных марок.

Для примера принимаем состав порошка стекла монофракционным, равным значению D_{50} для карбида кремния.

При этом не сложно аналитически рассчитать толщину пленки стекло-связки покрывающей поверхность частиц карбида кремния в плотноспеченных материалах.

Расчет проводили для математической модели в виде куба с ребром

1 см, состоящего из карбидкремниевой стеклокерамики состава 53 масс. % SiC марки F360 и 47 масс. % стекла.

Предположим, что в этом материале стеклосвязка не только обволокла частицы карбида кремния, но и полностью заполняла все межзеренное пространство, с учетом, что теоретическая объемная плотность свободной укладки монофракционных порошков (по данным [3]), составляет 63 %, а пористость соответственно 37 %.

Предварительно принимаем следующие условные обозначения:

- a – ребро куба модельного образца (1 см или 10000 мкм);
- D – средний диаметр частиц карбида кремния (22.8 мкм для SiC марки F360);
- P – объемная доля частиц стекла и карбида кремния в образце (63 %);
- ρ_k, ρ_s плотности SiC и стеклосвязки (3.21 и 2.73 г/см³ соответственно);
- m_k, m_s – массовые доли SiC и стеклосвязки (0.53 и 0.47 соответственно);
- h – толщина слоя смачивающего поверхность частиц карбида кремния;
- V – объемная доля, занимаемая в образце частицами SiC, с учетом их смачивания определяется выражением;

$$V := \frac{a^3 \cdot P}{100} \quad V = 0.63$$

- N – расчетное количество частиц в образце определяется выражением

$$N := \frac{V \cdot 10000^3}{\frac{4}{3} \pi \cdot (D + 2 \cdot h)^3}$$

- V_k – чистая объемная доля, занимаемая зернами SiC в образце без учета пор, может быть вычислена из соотношения:

$$V_k := \frac{\frac{m_k}{\rho_k}}{\frac{m_k}{\rho_k} + \frac{m_s}{\rho_s}} \quad V_k = 0.49$$

Исходя из рассчитанной объемной доли SiC вычислим количество частиц карбида кремния в модельном образце, которое составит:

$$N_k := \frac{V_k \cdot 10000^3}{\frac{4}{3} \cdot \pi D^3} \quad N_k = 9860518$$

Для определения толщины слоя смачивающего поверхность зерен карбида кремния необходимо решить нелинейное кубическое уравнение. Для этого, как и в предыдущих расчетах воспользуемся программой MathCad®:

$$\text{Given } N_k = \frac{V \cdot 10000^3}{\frac{4}{3} \pi (D + 2 \cdot h)^3} \quad h := \text{Find}(h) = (1.1)$$

Из полученных результатов следует, что толщина пленки, смачивающей поверхность карбида кремния марки F360, достаточно-необходимая для получения плотной карбидкремниевой стеклокерамики составляет около 1.1 мкм. Аналогичные расчеты, выполненные для материалов с использованием других марок SiC, показывают, что с уменьшением дисперсности наполнителя толщина смачивающей пленки стеклосвязки так же уменьшается (таблица).

Таблица

Расчетные данные структурных параметров плотной карбидкремниевой стеклокерамики

Марка SiC	Средний размер зерен, D ₅₀ , мкм	Доля SiC, масс. %	Толщина стеклопленки, h, мкм	Отношение h/D ₅₀
F360	22.8	53	1.1	4.8
F600	9.3	50	0.56	6.0
F800	6.5	49	0.42	6.4
F1000	4.5	48	0.31	6.9

Для подтверждения полученных расчетных данных были проведены контрольные исследования по подбору количества стеклосвязки в данных материалах. Установлено, что при содержании стекла в материале до 44 – 45 масс. % частицы карбида кремния в процессе спекания практически не перемещаются относительно своего положения, полученного при формовке образцов. Их спекание связано лишь с перераспределением в материале

стеклосвязки, которая после расплавления обволакивает зерна SiC, что подтверждено минимальной усадкой в процессе термообработки. При этом открытая пористость стеклокерамики остается достаточно большой и доходит до 15 %. При содержании стеклосвязки равном или более 48 – 52 масс. %, в зависимости от крупности наполнителя, ее оказывается достаточно для придания подвижности частицам карбида кремния за счет скольжения в расплаве под действием поверхностного натяжения и перемещения тепловых колебаний в жидкости (броуновский эффект). При этом в процессе спекания опытный материал хорошо усаживается, его пористость приближается к нулевой, а плотность к теоретической. Группа опытных образцов включающих от 46 до 47 % стеклосвязки является переходной, где эффект скольжения частиц в расплаве проявляется только частично.

Нами была сделана попытка представить механизм спекания карбид-кремниевой керамики в виде качественной компьютерной модели. При разработке задания на программирование были приняты следующие основные положения и допущения:

- модель представляет собой плоский срез материала;
- зерна материала имеют форму близкую к шарообразной, а при срезе круглые;
- моделируемый материал состоит из трех основных фаз – карбида кремния, стеклосвязки и газообразной составляющей (поровое пространство);
- частицы карбида кремния в процессе спекания не растворяются в стеклофазе, не меняют форму и не спекаются между собой;
- после перехода в вязкотекучее состояние стеклосвязка рассматривается как совокупность взаимодействующих элементарных точек;
- возможность и направление перемещения точек и частиц в модели определяется притяжением со стороны ближайших “соседей” и их внутренней энергией.

Общий алгоритм работы программы может быть упрощенно представлен в виде схемы показанной на рис. 1.

Для обработки предполагаемой модели была написана специальная программа компьютерного моделирования "Si-model" на языке “Object Pascal”, которая состояла из трех основных блоков:

- блок генерации начальной модели;
- расчетный блок моделирования и визуального отображения;

- блок анализа компьютерной модели.

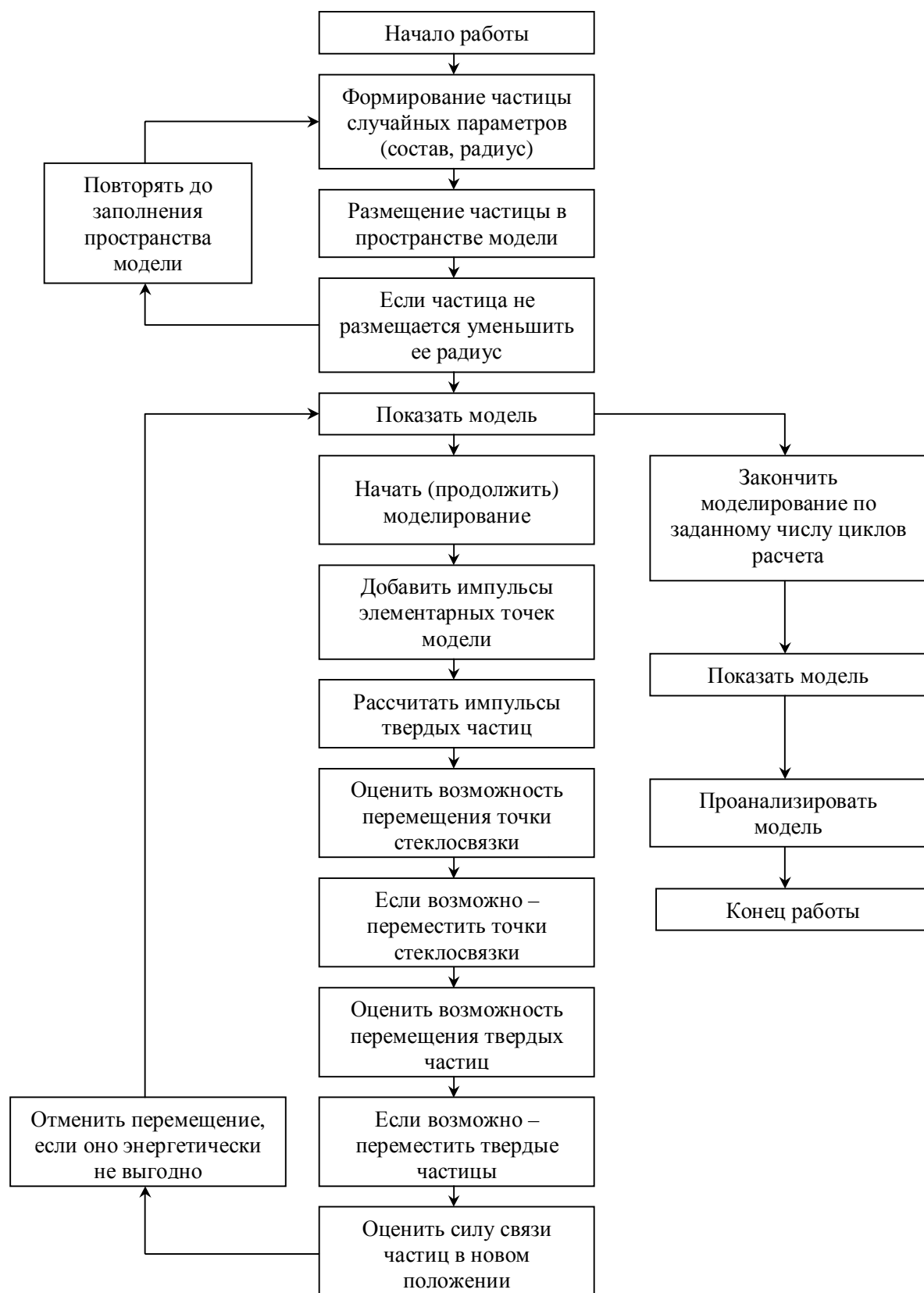


Рис. 1. Принципиальная схема алгоритма работы программы компьютерного моделирования процесса спекания карбидкремниевой стеклокерамики

В качестве исходных данных был сформирован ряд стартовых компьютерных моделей с различными объемными соотношениями «стеклосвязка – карбид кремния*», часть из которых – 20 : 80, 35 : 65 и 50 : 50 показана на рис. 2.

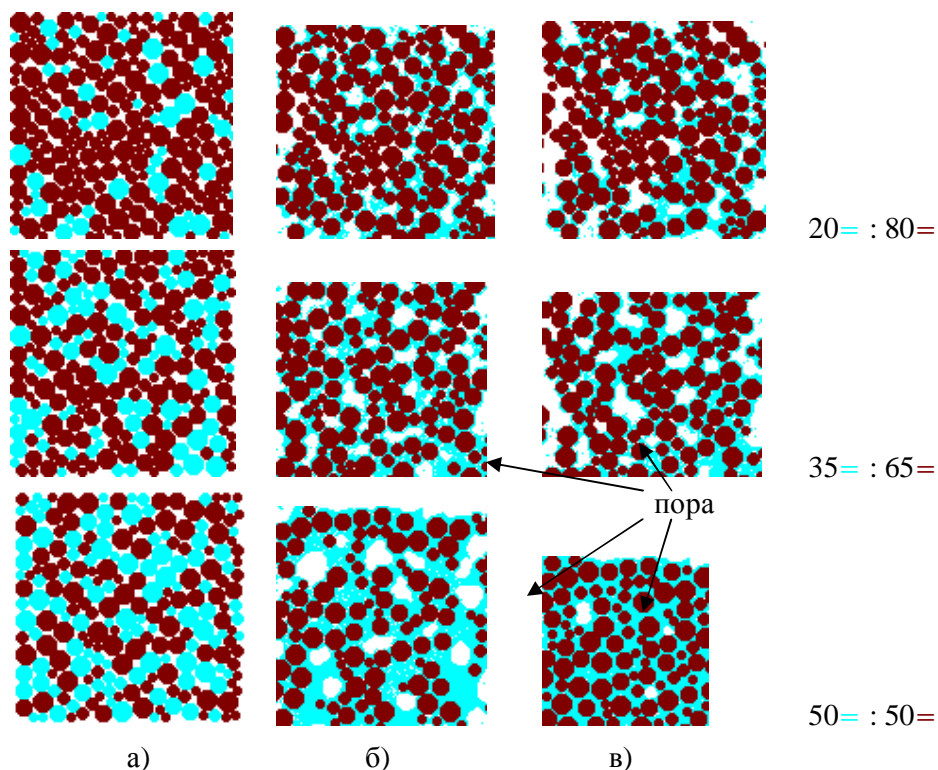


Рис. 2. Распределение компонентов в структуре опытных материалов согласно компьютерных моделей процессов формирования структуры при спекании карбидкремниевой стеклокерамики при различном соотношении стеклосвязки (=) и карбида кремния (=).

а) стартовая модель; б) промежуточное состояние модели;

в) псевдостабильное состояние – завершение спекания.

Проведен расчет процесса спекания, до перехода моделей в псевдостабильное состояние, при котором перемещение зерен карбида кремния в расплаве практически прекращается и наблюдаются лишь колебания отдельных «твердых» частиц у равновесных точек.

Газообразная фаза вытесняется из материала, а остаточная пористость представлена небольшим количеством замкнутых пузырей округлой формы, рис. 2.

При анализе полученных моделей хорошо видно, что при малом содержании стеклофазы в материале (рис. 2) соотношение «стеклосвязка : SiC» со-

ответствует 20 : 80, ее недостаточно для полного спекания, поскольку неподвижные частицы карбида кремния мешают их взаимному перемещению.

Начальная стадия спекания материала происходит лишь за счет обволакивания частиц SiC стеклофазой.

При этом освободившееся за счет перетекания стеклофазы место заполняется воздухом, образуя развитую пористость, а сам материал практически не усаживается.

Увеличение количества стеклосвязки до 35 масс. % мало сказывается на активности процесса спекания.

Перемещение частиц карбида кремния наблюдаются лишь на локальных участках с повышенной концентрацией стеклофазы.

Общая же пористость материала в данном случае остается практически неизменной.

При достижении оптимального содержания стеклосвязки частицы дисперсной фазы становятся подвижными и перемещаются в наиболее энергетически выгодное положение с максимумом стеклорасплава и свободных частиц вокруг, уменьшая общую поверхностную энергию системы. Воздух практически полностью вытесняется из материала, а остаточная пористость представляет собой замкнутые пустоты округлой формы (рис. 2 соотношение «стеклосвязка : SiC» соответственно 50 : 50, для марки F600).

Таким образом, результаты проведенного компьютерного моделирования совпадают с основными выводами, сделанными при исследовании процесса спекания карбидкремниевой стеклокерамики с различным содержанием в ней стеклосвязки [1].

Подтверждено, также наличие минимального содержания стеклосвязки для получения плотноспеченного материала на основе указанной марки карбида кремния в условиях низкотемпературного спекания, когда отсутствует его растворение, деформация и взаимодействие зерен SiC между собой.

Список литературы: 1. Положай С.Г. Исследование влияния количества стеклосвязки на свойства карбидокремниевой керамики, полученной методом шликерного литья / С.Г. Положай, Т.Ю. Шматько, В.В. Коледа // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития: материалы междунар. конф. – Минск, 2005. – С. 76 – 77. 2. Шматько Т.Ю. Выбор стеклосвязки для износостойчивой керамики на основе карбида кремния / Т.Ю. Шматько, С.Г. Положай, В.В. Коледа // I Всеукраїнська науково-практична конференція з хімії студентів, аспірантів та молодих вчених, 27 – 29 квітня 2006 р.: тези доповідей. – К., 2006. – С. 187. 3. Кайнарский И.С. Процессы технологии огнеупоров / И.С. Кайнарский. – М.: Металлургия, 1969. – 352 с.